

## 明細書

電気二重層キャパシタ及びその製造方法とこれを用いた電子機器

## 技術分野

- 5      本発明は各種電子機器に使用される電気二重層キャパシタ（以後EDLCという）及びその製造方法とこれを用いた電子機器に関する。

## 背景技術

- 10      電解液と接触して使用される電極金属材料を利用するEDLC等のキャパシタに関し、その内部抵抗を小さくできる電極金属材料を提供する方法が、特開平11-288849号公報（文献1）と特開2001-297952号公報（文献2）に開示されている。それらは、アルミニウム等の弁金属上にカーボン粒を固定し、
- 15      てアルミニウムと電極活性炭間の電氣的接続を確保することにより電極の内部抵抗を低減する方法である。また、特開2000-269095号公報（文献3）には、表面に凹凸を有する集電体上にカーボンプラック粒子を敷き詰めることで導電層を形成し、EDLCの内部抵抗を低減する方法が開示されている。なお、上
- 20      記3つの方法では、いずれも集電体および電極はすべてアルミニウム単体および炭素単体で形成されている。

一方、上記文献1および文献2によれば、アルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われている。この酸化皮膜の形成電位は、例えばCV測定（サイクリックボルタンメトリ）に

25      て測定される酸化側の反応電位によって検知できる。図20にそ

の CV 測定の一例を示す。図 20 において、横軸は電位、縦軸は電流を示している。参照電極は  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  電極、対極は Pt を用いた。作用極はアルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極とを用いて、それらを比較したものである。この結果から、アルミニウム電極と、カーボン粒が固定されたアルミニウム電極とでは、その反応電位はほぼ等しいことが分かる。つまり、両電極ともにアルミニウムに酸化皮膜が形成されていることを示している。

さらに、このように構成された E D L C は静電容量が大きく大電流を流すことができるので、電気自動車 (EV) 等の電子機器に利用することが特開平 10-271611 号公報 (文献 4) に開示されている。

しかしながら上記従来の構成では、アルミニウムにカーボン粒を固定し、アルミニウムをエッチングすることによりカーボン粒を半分アルミニウムに固定し、カーボン粒をわずかに突出させるという複雑かつ制御が困難なプロセスを経て電極が形成されるという課題があった。

また、電氣的接続をカーボン粒のみに依存するため、カーボン粒の固定の信頼性が導通確保にとって非常に重要となる。またアルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われるために導通に寄与しない。このように導通部分 (カーボン粒部分) と非導通部分 (酸化皮膜部分) とを同一アルミニウム箔表面上に設けているため、導電性と耐電圧を同時に満足させるのは困難である。

さらに、アルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われるため、この酸化皮膜が形成される際の反応により電位窓

の広さが制限され、耐電圧が制限されるという課題があった。

また、文献 4 に記載された E D L C は、その耐電圧を高くすることができないため、例えば、E V に電源ユニットとして用いた場合、大量の E D L C を直列に接続しなければならない。例えば、

5 E D L C の耐電圧を 2 V、必要な電圧を 4 0 0 V とした場合には 2 0 0 個の E D L C が必要となる。その結果、上記電源ユニットが大型化してしまう。すなわち、各々の E D L C の耐電圧を高くすることが、上記電源ユニットを小型化するための必須条件となる。一方、電解液の耐電圧を向上させる検討も行われており、比較  
10 較的耐電圧の高い電解液が開発されている。

E D L C の耐電圧の低い原因としては、アルミニウム製の電極箔が劣化するということが挙げられる。そのため、この場合には比較  
15 較的耐電圧の高い電解液を用いたとしても、E D L C としての耐電圧は低くなってしまいうという問題があった。

#### 発明の開示

本発明は、一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で巻回された素子、あるいは一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で積層された素子を電解液と共にケース内に挿入して封止してなる電気二重層キャパシタにおいて、  
20 分極性電極を構成する電極材料に炭素とアルミニウムからなる合金を含むものを用いた電気二重層キャパシタを提供する。

また、分極性電極を構成する電極箔の少なくとも 1 枚をアルミニウム製とし、その表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成を  
25 有する電気二重層キャパシタを提供する。

また、ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った構成を有する電気二重層キャパシタを提供する。

#### 図面の簡単な説明

5      図 1 は本発明の実施の形態 1 による E D L C の電極を作製する方法を示す製造工程図である。

図 2 A は本発明の実施の形態 1 による巻回形の E D L C の構成を示す一部切り欠き斜視図である。

10      図 2 B は本発明の実施の形態 1 による巻回形の E D L C 素子の構成を示す要部断面図である。

図 3 は本発明の実施の形態 1 による巻回形の E D L C 素子の集電体電極の酸化側の反応電位を示す特性図である。

図 4 は本発明の実施の形態 2 による E D L C の構成を示す一部切り欠き斜視図である。

15      図 5 は本発明の実施の形態 2 による E D L C の斜視図である。

図 6 A は本発明の実施の形態 2 による E D L C の充電状態における原理を示す断面図である。

図 6 B は本発明の実施の形態 2 による E D L C の放電状態における原理を示す断面図である。

20      図 7 A と 7 B は本発明の実施の形態 2 による E D L C の製造工程を示す断面図である。

図 8 A - 8 C は本発明の実施の形態 2 による E D L C の電極箔の断面図である。

25      図 9 は本発明の実施の形態 2 による E D L C の陽極の耐電圧特性図である。

図 1 0 A は本発明の実施の形態 3 による E D L C に使用される電極体のプラズマ処理前の断面図である。

図 1 0 B は本発明の実施の形態 3 による E D L C に使用される電極体のプラズマ処理後の断面図である。

5 図 1 1 A は本発明の実施の形態 4 による E D L C に使用されるケースの加工前の断面図である。

図 1 1 B は本発明の実施の形態 4 による E D L C に使用されるケースの加工後の断面図である。

10 図 1 2 A は本発明の実施の形態 4 による E D L C と比較するための従来品を示す断面図である。

図 1 2 B と 1 2 C は本発明の実施の形態 4 による E D L C を示す断面図である。

図 1 3 A は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用されるケースの加工前の断面図である。

15 図 1 3 B は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用されるケースの加工後の断面図である。

図 1 4 A と 1 4 B は本発明の実施の形態 5 によるケースを用いた E D L C の断面図である。

20 図 1 5 A は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用される素子の構成を示す部分展開図である。

図 1 5 B は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用される素子の構成を示す断面模式図である。

図 1 6 は本発明の実施の形態 6 による E D L C に使用されるケースの製造方法を示した断面図である。

25 図 1 7 A は本発明の実施の形態 5 による素子を用いた E D L C

を示す断面図である。

図 1 7 B は本発明の実施の形態 3 による素子を用いた E D L C を示す断面図である。

図 1 8 は本発明の実施の形態 7 による E V のシステム図である。

5 図 1 9 は本発明の実施の形態 7 による E V のキャパシタユニット内の回路図である。

図 2 0 は従来の集電体電極の酸化側の反応電位を示した特性図である。

## 10 発明を実施するための最良の形態

以下図面を用いて本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、図面は模式図であって各位置を寸法的に正しく示すものではない。

(実施の形態 1)

15 図 1 は本発明の実施の形態 1 による E D L C の電極を作製する方法を示す製造工程図である。

図 1 に示すように、まずアルミニウム箔を準備する。このアルミニウム箔上に平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  のカーボンプラックからなる炭素材料を塗布する。続いて、この炭素材料が塗布されたアルミニウム箔を  $300^\circ\text{C}$  以上に加熱した状態で圧延することにより、  
20 アルミニウムと炭素からなる  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層を形成する。

なお、加熱温度は合金化温度以上であればよい。なお、この  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層の厚みは S I M S 分析によると約  $1 \mu\text{m}$  程度である。また、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層は化学量論組成から一定程度のバラツキを持って存在しており、このバラツキはアルミニ  
25 ウムと  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の界面でより顕著になる。

次に、このようにして作製された  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層を含むアルミニウム電極を用いて、図 2 A と 2 B に示す巻回形の EDLC を作製した。図 2 A と 2 B において、電極体 3 は上記  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層を含むアルミニウム電極からなる集電体 1 の表裏面に、  
5 活性炭を主成分とする電極層 2 を形成することにより構成されている。さらに、セパレータ 4、リード線 5、リングパッキング 6、シーリング材 7、アルミニウム製のケース 8 とを有することで、EDLC が構成される。

このように構成された巻回形の EDLC の製造方法について説明  
10 する。まず、図 1 を用いて説明したように、厚みが  $30\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の表裏面に厚みが  $1\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層を形成した集電体 1 を作製する。続いてこの集電体 1 の表裏両面に、 $85\text{ }\mu\text{m}$  厚の電極層 2 を電極形成用塗布液の塗布により形成する。このようにして、全厚が  $200\text{ }\mu\text{m}$  の電極体 3 が作製され  
15 る。電極形成用塗布液は次のようにして、調製される。PTFE 等のバインダを  $8.1\text{ wt}\%$ 、アセチレンブラック等の導電助剤を  $10.8\text{ wt}\%$  混入させた活性炭に、適量の水分を含ませて混練した後、圧力ホモジナイザーを用いて均一粒径化することにより調製される。

20 電極体 3 の電極密度を上げて強度を高めるために、プレス成形を行い、プレス成形後の厚みを  $195\text{ }\mu\text{m}$  とした。続いて、電極体 3 に正負極夫々に一對のリード線 5 を接続した後、この正負電極体の間にセルローズ系材料からなる厚みが  $35\text{ }\mu\text{m}$  のセパレータ 4 を挟み込んで巻回する。このようにして、巻き径  $10\text{ mm}$ 、  
25 幅  $40\text{ mm}$  の素子を得た。続いて、この素子を、プロピレンカー

ボネート（PC）を溶媒とし、テトラエチルアンモニウム テトラフルオロボレート（TEABF<sub>4</sub>）を溶質とし、濃度が0.69 mol/kgの電解液と共に直径12 mm、高さ48 mmのケース8内に除湿雰囲気下で挿入する。最後に、シーリング材7により封止することによってEDLCを作製する。

このように構成された本実施の形態のEDLCを、比較としての従来例と共に各10個ずつ作製し、容量及び内部抵抗を測定した結果の平均値を表1に示す。

なお、従来例は上記文献1と文献2に記載の技術に基づいて作製した。また測定は、1.0 A定電流充電後、2.0 Vにて定電圧充電し、その後6分20秒間保持した後、1.0 Aにて定電流放電した時の端子間電圧の挙動から容量及び内部抵抗を算出した。

抵抗は定電流放電時の最初のIRドロップから算出した。

（表1）

	従来品	実施の形態1
容量（F）	95.1	96.2
抵抗（mΩ）	31.2	20.1

表1から明らかなように、アルミニウムと炭素からなるAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>組成の合金層を含む集電体を用いた本実施の形態によるEDLCの内部抵抗は、従来の集電体を用いたEDLCの内部抵抗に比べて約2/3に低減されている。また、その時の容量はほとんど同等である。したがって、アルミニウムと炭素からなるAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>組成の合金層を含む集電体を用いてEDLCを構成することにより、容量をほとんど低下させずに低抵抗のEDLCを得ることができる。



また、本実施の形態によるアルミニウムと炭素からなる  $Al_4C_3$  組成の合金層を含む集電体電極の反応電位を調べるために、CV測定を行った。その結果を図3に示す。なお、参照電極は  $Ag/Ag^+$  電極、対極は Pt を用いた。作用極は  $Al_4C_3$  組成の合金層を含む集電体電極、アルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極、さらにアルミニウム電極を用いて比較した。この結果から、 $Al_4C_3$  組成の合金層を含む集電体電極の反応電位は、アルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極、もしくはアルミニウム電極よりも貴電位化していることが分かる。つまり、 $Al_4C_3$  組成の合金層を含む電極を集電体として用いることにより、従来の電極よりも電位窓が広がっていることを示している。これは  $Al_4C_3$  組成の合金層を含む集電体電極を用いた E D L C の耐電圧が向上することを示していると考えられる。

以上のように、本実施の形態による  $Al_4C_3$  組成の合金層を含む集電体電極を用いて構成された E D L C は、従来の E D L C と比較して低抵抗で耐電圧の高い E D L C を容易に得ることができる。なお、本実施の形態においては、 $Al_4C_3$  組成の合金層を含む集電体電極を形成する方法として、アルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを加熱することにより形成するようにした。しかし、本発明はこれに限定されるものではなく、真空蒸着法、スパッタリング法、C V D 法等の真空技術を用いてアルミニウム箔上に炭素を形成するようにしてもよい。

また、炭素電極上にアルミニウムを真空蒸着し、これを加熱することにより形成するようにしても良い。真空蒸着法の他に、ス

パッタリング法、CVD法を用いてもよい。

(実施の形態2)

図4は本発明の実施の形態2によるEDLCの構成を示した一部切り欠き斜視図、図5はその斜視図である。

- 5 図4と図5において、このEDLCは、アルミニウム製のケース9と、このケース9内に充填された電解液と、この電解液中に浸漬された2枚のアルミニウム製の電極箔10とを備え、電極箔10はセパレータ11と交互に重ね合わされ、図4のように巻回されて構成されている。また、2枚の電極箔10の一方と他方には夫々アルミニウム製のリード線12が接続され、このリード線12は封口ゴム13を貫通してケース9外へ引き出されている。また、アルミニウム製の電極箔10の表裏面は図8のようにフッ化アルミニウム14、さらに活性炭15で覆われている。
- 10

次に、EDLCの動作原理について図6を用いて説明する。

- 15 図6Aは充電状態、図6Bは放電状態におけるEDLCの断面図を夫々示している。図6Aにおいて、充電時には、陽極の活性炭15a近傍には電解液16中のアニオン17が、陰極の活性炭15b近傍にはカチオン18が夫々静電引力により引き寄せられる。そして電気二重層と呼ばれるイオン層が、陽極の活性炭15a、陰極の活性炭15bの夫々の近傍に形成され電荷が蓄積される。一方、図6Bにおいて、放電により、上記アニオン17、およびカチオン18が陽極の活性炭15a、および陰極の活性炭15bから開放され電解液16中に夫々拡散する。
- 20

- 本実施の形態のEDLCの特徴は、図8に示すように電極箔10の表面がフッ化アルミニウム14で覆われている点である。
- 25

従来、EDLCの電極は、活性炭に覆われたアルミニウムを用いており、図6Aのように電圧印加時にこのアルミニウムが溶出することにより電極の劣化というものが起こっていた。この原因としては以下のことが考えられる。すなわち、アルミニウムは通常表面に酸化皮膜、すなわち、酸化アルミニウムを有しているが、

一方、フッ化アルミニウム、つまり、アルミニウム原子とフッ素原子の結合は、アルミニウム原子と酸素原子との結合と比較して強いため、アルミニウムの電解液16への溶出が抑制できると考えられる。

このフッ化アルミニウムの形成方法の一例として、プラズマ処理が挙げられる。図7にプラズマ処理の工程断面図を示す。

図7Aはプラズマ処理用チャンバーの断面図、図7Bはプラズマ発生用チャンバーの断面図である。プラズマ処理用チャンバー19とプラズマ発生用チャンバー20はチャンバー接続孔21を介して接続されている。図7Bにおいて、ガス導入孔22からアルゴン及び四フッ化炭素からなる混合ガスを、高周波電源23に接続されている電極24A、24B間に注入することによってプラズマを発生させる。このプラズマをプラズマ導出孔25からプラズマ導入孔26を介してプラズマ処理用チャンバー19へ供給する。

図7Aにおいて、プラズマは、プラズマ導入孔26からプラズマ処理用チャンバー19に導入される。このプラズマ処理用チャンバー19内には電極箔27がロールで用意されている。未処理電極箔27aとして電極箔巻き出し側から送り出された電極箔2

7 は、プラズマ処理された後、電極箔巻き取り側にて処理済み電極箔 27b として巻き取られる。このように電極箔 27 の表裏面を同時にプラズマ処理することにより、別々に処理する場合と比較して生産性を向上させることができる。なお、図 7 の電極箔 25 7 が適宜の長さに切断され、上記図 4 の電極箔 10 として用いられる。

本実施の形態では、プラズマ処理装置をプラズマ処理用チャンバー 19 とプラズマ発生用チャンバー 20 とから構成されている。その他に、電極箔を挟んで一对のプラズマ発生用電極を配置して、10 プラズマ発生とプラズマ処理とを同一のチャンバーで行ってもよいことはいうまでもない。このようにすれば効率的にプラズマ処理を行うことができる。

図 7 の電極箔 27 に図 8 の活性炭 15 を付着させる前にプラズマ処理を行った場合、図 8 のアルミニウム製の電極箔 10 と活性炭 15 15 の間にフッ化アルミニウム 14 が介在することになり、電極としての抵抗値が高くなってしまう。従って、このプラズマ処理は、図 8 に示すように電極箔 10 に活性炭 15 を付着させた後に行うことが望ましい。

図 8 は電極箔 10 の表裏面に活性炭 15 を付着させた後、プラズマ処理を行った電極箔 10 の断面図である。図 8 A 中の "F" 20 はフッ素原子を表している。なお、活性炭 15 を電極箔 10 に付着させるために、活性炭 15、導電助剤 28、バインダ 29 とを有する導電性組成物を用いる。それらの配合比率重量比にして夫々 80 : 10 : 10 である。活性炭 15 は、図 8 B に示すよう 25 に水酸基、カルボキシル基等の親水基を終端に有しており、疎水

性の電解液とは親和性が低い。すなわち、電解液の濡れが悪いと  
いうことができる。しかし、プラズマ処理をすることにより、上  
記親水基がフッ素に置換されるので、この濡れの悪さを改善する  
ことができる。すなわち、この活性炭 1 5 と疎水性の電解液 1 6  
5 との親和性が向上し、電極箔 1 0 の細孔にも電解液 1 6 が浸透し  
やすくなる。これにより、実質の電極面積が向上するために静電  
容量を向上させることができるという効果を奏する。

図 9 に本実施の形態による E D L C の陽極における耐電圧特性  
図を示す。なお、ここで電流値 0 . 0 1 m A 時の電位を陽極の耐  
10 電圧と定義する。また、電解液 1 6 として T E A F B 4 を用いた。

フッ素のプラズマ処理を行わない場合、すなわち、従来の電極  
箔の耐電圧が 0 . 9 V (図 9 中の A) に対し、プラズマ処理を行  
った電極箔 3 の耐電圧は 1 . 5 V (図 9 中の B) と向上している。

E D L C としての耐電圧を比較すると、従来の E D L C の耐電  
15 圧が 2 . 0 V に対して、本発明の E D L C の耐電圧は 2 . 6 V で  
あった。すなわち、耐電圧が 3 0 % 向上したことになる。

以上のように、表面をフッ化アルミニウム 1 4 で覆った電極箔  
1 0 を用いることにより E D L C の耐電圧を向上させることがで  
きる。

## 20 (実施の形態 3)

図 1 0 A、1 0 B は本発明の実施の形態 3 による E D L C に使  
用される電極体のプラズマ処理前とプラズマ処理後の構成を夫々  
示した断面図である。この電極体は実施の形態 1 で説明した方法  
と同様の製造方法により、厚み 2 0  $\mu$  m のアルミニウム箔からな  
25 る集電体 1 の表層部に、厚み 2  $\mu$  m のアルミニウムと炭素からな

る  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層 1 a が形成され、さらにその上に活性炭 2 a を主成分とする電極層 2 が形成されている。なお、活性炭 2 a を主成分とする電極層 2 には、活性炭 2 a の他に、導電助剤 2 b とバインダ 2 c が含まれている。

- 5 次に、このように形成された電極体を以下の表 2 に示す条件でプラズマ処理を実施した。このようにしてプラズマ処理を行った電極体は、図 10 B に示すように、アルミニウム箔からなる集電体 1 と活性炭 2 a に接触している部分の  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層 1 a は、プラズマ処理前後で変化はない。なお、流量の s c c m
- 10 は標準状態におけるガス流量 (c c / 分) を表している。

(表 2)

圧力	1 0 P a
R F 電力	1 0 0 0 W
A r ガス流量	2 0 s c c m
C F <sub>4</sub> ガス流量	8 0 s c c m
R F 周波数	2 0 k H z

- 一方、集電体 1 と活性炭 2 a に囲まれておらず、 $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層 1 a が露出している部分は、プラズマ処理によりフッ素
- 15 化され、 $\text{AlF}_3$  の合金層 1 b へと組成変化を起こす。従って、プラズマ処理を行うことによってアルミニウム成分を予め  $\text{AlF}_3$  の組成にしておくことにより、この電極体を電解液中に含浸し、充放電を行っても、アルミニウムの溶出を抑制することができるようになる。このようにして、容量ならびに抵抗の劣化を防止す
- 20 ることができる。すなわち、上記プラズマ処理前の電極体 (アルミニウムと炭素からなる  $\text{Al}_4\text{C}_3$  組成の合金層 1 a が形成され、さらにその上に活性炭 2 a を主成分とする電極層 2 が形成された

もの)は、アルミニウムと炭素からなる  $Al_4C_3$  組成の合金層 1 a が電極層 2 と集電体 1 の間に介在することにより、接触抵抗を低減させる効果がある。しかし、この電極体を電解液中に浸漬し、充放電を行うと、 $Al_4C_3$  組成の合金層 1 a の一部からアルミニウムが溶出し、電解液中のフッ素成分と反応して  $AlF$  化合物が生成し、活性炭 2 a の表面に付着する。そのため、活性炭面積が低下し、EDLC の容量が低下するようになる。

しかも、上記  $AlF$  化合物は良導体ではないために、反応が進むほど抵抗も上昇していくという問題がある。しかし、これを本実施の形態のようにプラズマ処理することにより、アルミニウムの溶出を抑制して、容量ならびに抵抗の劣化を防止することができるようになる。このようにして作製された本実施の形態による電極体を用いて作製した EDLC の特性を、従来品と比較して表 3 に示す。DCR は直流抵抗値を表している。

15 (表 3)

		実施の形態 3	従来品
初期	容量	78 F	75 F
	DCR	15 mΩ	20 mΩ
60℃, 2.5V 1000H 後	容量	70 F	59 F
	DCR	32 mΩ	49 mΩ

表 3 から明らかなように、本実施の形態による EDLC は、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の劣化も少ないことが分かる。

20 なお、上記表 2 に示したプラズマ処理条件において、Ar ガスに代えて他の希ガスを用いても同様の結果を得ることができる。

また  $CF_4$  ガスに代えて、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_8$ 、 $C_5F_8$ 、

$C_3F_6$ 、 $CH_3F$ 等のフロロカーボンガスを用いても同様の結果を得ることができる。

また、RF周波数は20kHzとしたが、20kHz以上20MHz以下であればよい。例えば40kHz、13.56MHzであってもよい。

(実施の形態4)

図11A、11Bは本発明の実施の形態4によるEDLCに使用されるケースの加工前と加工後を示した断面図である。

図12A—12Cは同ケースを用いて作製したEDLCの構成を示した断面図である。図11と図12において、加工前のアルミニウム製のケース30(φ18mmを用いた)、加工後のアルミニウム製のケース31、ケース31の内面に形成されたフッ化アルミニウム層31aを示している。フッ化アルミニウム層31aは上記実施の形態2において表2を用いて説明した条件で、プラズマ処理を行うことにより形成される。なお、フッ化アルミニウム層31aはケース31の外表面にも形成してもよい。これによる問題は何ら起こらない。

次に、このように構成されたケース31のフッ化アルミニウム層31aの効果を確認するために、図12A—12Cに示すEDLCを作製した。

図12Aは、図11Aに示した加工前のケース30内に、従来の素子32に例えばTEABF<sub>4</sub>のPC溶液からなる電解液を真空含浸し、これを挿入して封口ゴム33で封止したものである。これを従来品という。

図12Bは、図11Bに示したフッ化アルミニウム層31aを



形成した加工後のケース 3 1 内に、従来の素子 3 2 に例えば T E A F B 4 の P C 溶液からなる電解液を真空含浸し、これを挿入して封口ゴム 3 3 で封止したものである。これを構成 1 という。

図 1 2 C は、上記実施の形態 3 で説明したプラズマ処理により表面がフッ化アルミニウムで覆われた電極体を用いた素子 3 4 に例えば T E A B F 4 の P C 溶液からなる電解液を真空含浸し、これを図 1 1 B に示したフッ化アルミニウム層 3 1 a を形成した加工後のケース 3 1 内に挿入して、封口ゴム 3 3 で封止した状態を示している。これを構成 2 という。

10 このように構成された E D L C の特性の比較結果を表 4 に示す。

表 4 から明らかなように、本実施の形態による E D L C は、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の容量の低下が少なく、抵抗の上昇が抑制されている。

(表 4)

		構成 1 (図 12B)	構成 2 (図 12C)	従来品 (図 12A)
初期	容量	7 6 F	7 9 F	7 5 F
	D C R	1 8 m Ω	1 4 m Ω	2 0 m Ω
60℃、2.5V 1000H 後	容量	6 5 F	7 4 F	5 9 F
	D C R	4 0 m Ω	2 9 m Ω	4 9 m Ω

15

なお、本実施の形態においては、電解液として T E A B F 4 の P C 溶液を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。他に、1-エチル 3-メチルイミダゾール、1-エチル 2、3-ジメチルイミダゾール等のアミジン系電解質を用いた電  
20 解液やその他の有機系電解質を用いても同様の効果が得られる。

また、P C の代わりに γ-ブチラクトン等の有機系溶媒ある

いはPCとジメチルカーボネート等の有機溶媒との混合溶媒を用いても同様の効果が得られる。

また、素子形状は円筒型で説明したが、偏平形状や積層構造等であってもよい。

#### 5 (実施の形態5)

本実施の形態では、上記実施の形態4で説明したEDLCとは素子の構造が異なるのみであり、これ以外の構成は実施の形態4と同様である。したがって、同一部分には同一の符号を付与してその詳細な説明は省略し、異なる部分についてのみ図面を用いて以下説明する。

図13A、13Bは本発明の実施の形態5によるEDLCに使用されるケースの加工前と加工後を示した断面図である。

図14A、と14Bは、そのケースを用いて作製したEDLCの構成を示した断面図である。図13と図14において、加工前のアルミニウム製のケース35(φ35mmを用いた)、加工後のアルミニウム製のケース36、ケース36の内面に形成されたフッ化アルミニウム層36aが示されている。フッ化アルミニウム層36aは上記実施の形態4と同様のプラズマ処理を行うことにより形成されている。素子37には陽極集電部38aと陰極集電部39aとが形成されている。この素子37について図15Aと15Bを用いて詳細に説明する。

図15A、15Bは上記素子37の構成を示した部分展開図と断面図(図15Aの破線部分における断面図)である。

図15において、陽極集電部38a、陽極電極部38b、陰極集電部39a、陰極電極部39b、セパレータ40を示している。

セパレータ 40 を介して陽極電極部 38 b と陰極電極部 39 b が対向するように巻回されることにより素子 37 が形成される。

素子 37 の下端と上端に、陽極集電部 38 a と陰極集電部 39 a が夫々露出した構造になっている。陽極集電部 38 a はケース 35、36 に夫々レーザー溶接により接合されている。素子 37 の陰極集電部 39 a は後述するリード板 42 にレーザー溶接により接合される。

封口部材 41 はケース 35、36 の開口部を封止する。封口部材 41 には上記素子 37 の陰極集電部 39 a が接合されるリード板 42 と、外部接続用の陽極端子 43、陰極端子 44 が夫々設けられる。陽極端子 43 は接続バー 45 を介してケース 35、36 と接合される。陰極端子 44 は上記リード板 42 と接合される。

調圧弁 47 は、電解液を注入するための注入口 46 を電解液注入後に塞ぐように挿入する。また図示しないが、電解液として、例えば T E A F B 4 の P C 溶液を用いる。

図 14 A に示す加工前のケース 35 と、図 14 B に示すフッ化アルミニウム層 36 a を形成したケース 36 とを用いて E D L C を作製した。前者の E D L C を従来品といい。後者の E D L C を構成 3 という。このように構成された E D L C の特性を比較した結果を表 5 に示す。

(表 5)

		従来品 (図 14A)	構成 3 (図 14B)	構成 4 (図 17A)	構成 5 (図 17B)
初期	容量	1 2 6 0 F	1 2 7 3 F	1 2 7 6 F	1 2 8 8 F
	DCR	2 . 0 m $\Omega$	1 . 8 m $\Omega$	1 . 8 m $\Omega$	1 . 7 m $\Omega$
60℃, 2.5V 1000H 後	容量	1 0 9 6 F	1 1 0 2 F	1 1 1 2 F	1 1 5 5 F
	DCR	3 . 1 m $\Omega$	2 . 8 m $\Omega$	2 . 9 m $\Omega$	2 . 4 m $\Omega$

表 5 から明らかなように、本実施の形態による E D L C は、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の容量の低下が少なく、抵抗の上昇が抑制されていることが分かる。

なお、本実施の形態においては、電解液として T E A B F 4 の P C 溶液を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。他に 1-エチル 3-メチルイミダゾール、1-エチル 2、3-ジメチルイミダゾール等のアミジン系電解質を用いた電解液やその他の有機系電解質を用いても同様の効果が得られる。

また、P C の代わりに  $\gamma$ -ブチラクトン等の有機系溶媒、あるいは P C とジメチルカーボネート等の有機溶媒との混合溶媒を用いても同様の効果が得られ。

また、素子形状は円筒型で説明したが、扁平形状や積層構造等であってもよい。

#### (実施の形態 6)

本実施の形態は、上記実施の形態 5 の E D L C とはケースに設けたフッ化アルミニウム層の形成方法が異なるのみである。これ以外の構成は実施の形態 5 と同様であるため、同一部分には同一の符号を付与してその詳細な説明は省略し、異なる部分についてのみ図面を用いて以下に説明する。

図 1 6 は本実施の形態による E D L C に用いるケースの製造方法を示した断面図である。図 1 6 に示すように、アルミニウム製のケース 4 8 内に含フッ素溶液 4 9 が充填されている。本実施の形態では T E A F B 4 の P C 溶液を用いる。含フッ素溶液 4 9 内

に対極 5 0 が配設されている。対極 5 0 は電気化学的に安定な白金等の金属が望ましい。直流電源 5 1 は、ケース 4 8 と対極 5 0 間に電流を流すためのものであり、ケース 4 8 と対極 5 0 間に 3 — 5 V の電位差をかけるのが好ましい。

- 5      このようにして直流電源 5 1 から電流を流すことにより、ケース 4 8 からアルミニウムイオンが溶出する。そして含フッ素溶液 4 9 中のフッ素イオンと反応することによってフッ化アルミニウムとなり、ケース 4 8 の内面にフッ化アルミニウム層 4 8 a を形成する。なお、上記電位差は最も効率の良い条件を選んで設定される。 図 1 7 A、1 7 B はこのようにして作製されたケース 4 8 を用いて作製した E D L C の構成を示す断面図である。
- 10

- 図 1 7 A は、実施の形態 5 で示した素子 3 7 を用いた E D L C を示す。これを構成 4 という。図 1 7 B は、実施の形態 3 で説明したものと同様に、プラズマ処理により表面がフッ化アルミニウムで覆われた電極体を用いて形成した素子 5 2 を用いた E D L C
- 15
- を示している。これを構成 5 という。そして、陽極集電部 5 3 a と、陰極集電部 5 4 a とを備えている。

このように構成された各 E D L C の特性を比較した結果を上記実施の形態 5 と共に表 5 に示す。

- 20      表 5 から明らかなように、本実施の形態による E D L C は、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の容量の低下が少なく、抵抗の上昇が抑制されている。

- なお、本実施の形態においては、電解液として T E A B F 4 の P C 溶液を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない、1 — エチル 3 — メチルイミダゾール、1 — エチル 2、3
- 25

ジメチルイミダゾール等のアミジン系電解質を用いた電解液や、その他の有機系電解質を用いても同様の効果が得られる。

また、P Cの代わりにγブチラクトン等の有機系溶媒、あるいはP Cとジメチルカーボネート等の有機溶媒との混合溶媒を用いても同様の効果が得られる。

また、素子形状は円筒型で説明したが、扁平形状や積層構造等であってもよい。

(実施の形態7)

本実施の形態は、上記実施の形態1—6に記載のEDLCを電子機器に搭載した例を示したものである。電子機器としてEVを用いた例で説明する。図18は本実施の形態におけるEVのシステム図を、図19はキャパシタユニット内の回路図を夫々示す。

このEVは、車軸55に連結したモータ56と、モータ56に電流供給する燃料電池57と、この電流供給路に接続されたキャパシタユニット58とから構成される。キャパシタユニット58は本実施の形態のEDLCを直列に複数個接続したものである。

なお、図18は水素タンク59A、加湿装置59B、水タンク59C、エアーコンプレッサ59D、モータコントローラ59を示している。図中の矢印Aは水素の流れ、矢印Bは水の流れ、矢印Cは空気の流れをそれぞれ示している。

図19はさらに充放電制御回路60Aを示している。

図19においてキャパシタユニット58が要求される電圧は400Vである。従来のEDLCを用いた場合200個必要となる。

一方、例えば本発明の実施の形態2によるEDLCを用いた場合には上述のように耐電圧が2.6Vになるので、151個で済

む。すなわち、キャパシタユニット 5 8 のサイズを小型化することができるので、その結果電子機器も小型化することができる。

なお、この E D L C は、モータ 5 6 の電流供給路に複数個、必要に応じて並列あるいは直列に接続することができる。

- 5      以上のように本発明による E D L C は、キャパシタの内部抵抗を低減することができる。さらに陽極の反応電位を貴電位化することにより効率良く耐電圧を向上させることができるという効果が得られる。

- 10      また、アルミニウム製の電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成や、ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った構成により、以下の効果が得られる。すなわち、フッ化アルミニウムはフッ素原子とアルミニウム原子の結合が強いため、電圧印加時にアルミニウムが電解液中に溶出するのを抑制し、その結果、電極箔の劣化を防止することができるようになる。

- 15      なお、本実施の形態においては電子機器として E V を例にあげたが、これに限定されるものではないことはいうまでもない。

#### 産業上の利用可能性

- 20      本発明による E D L C 及びその製造方法は、キャパシタの内部抵抗を低減し、かつキャパシタの耐電圧を向上させることができる。さらには電極箔の劣化を防止することができることから、各種電子機器の電源等に広く使用することができる。

## 請求の範囲

1. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極材料は炭素とアルミニウムからなる合金であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

2. 前記合金は炭素とアルミニウムの比が3:4の合金である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

3. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔の少なくとも1枚はアルミニウム製とし、前記電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

4. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、かつ前記電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

5. 前記電極箔の表面に活性炭を付着させ、前記活性炭の少な



くとも一部の親水基をフッ素で置換した請求項 3 または 4 に記載の電気二重層キャパシタ。

6. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

7. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極材料は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、さらに、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

8. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔の少なくとも 1 枚はアルミニウム製とし、その表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成とし、さらに、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

9. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記

素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、かつ、その表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成とし、さらに、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

10 10. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としてのアルミニウム箔上に炭素を塗布するステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を前記電極材料の表層に形成することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

20 11. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としてのアルミニウム箔上に炭素を真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法からなる群のうちのいずれか一つにより形成させるステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を電極材料の表層に形成することを特徴と

する電気二重層キャパシタの製造方法。

- 1 2. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子是一对の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電  
5 解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としての炭素箔上にアルミニウムを真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法からなる群のうちのいずれか一つにより形成させるステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアル  
10 ミニウムからなる合金を電極材料の表層に形成することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

1 3. 前記合金は炭素とアルミニウムの比が3 : 4の合金である請求項10から12からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

- 15 1 4. アルミニウム製の電極箔の表裏面をプラズマ処理するステップを有し、前記電極箔をフッ化アルミニウムで覆うことを特徴とする請求項3と4のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

- 20 1 5. 前記ケースの少なくとも内面をプラズマ処理するステップを有し、前記ケースをフッ化アルミニウムで覆うことを特徴とする請求項6～9のいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

- 25 1 6. 前記ケースをアルミニウムで形成し、前記ケース内にフッ素を含む溶液を入れると共に電極を配設し、前記電極と前記ケース間に直流電流を印加するステップを有し、前記ケースの内面

にフッ化アルミニウム層を形成することを特徴とする請求項 6 ～ 9 からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

5 17. モータの電流供給路に請求項 1 ～ 4 および請求項 6 ～ 9 からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタを有する電子機器。

18. 前記電気二重層キャパシタを並列あるいは直列に複数個有する請求項 17 に記載の電気二重層キャパシタ。

10 19. モータと燃料電池の間の電流供給路に請求項 1 ～ 4 および請求項 6 ～ 9 からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタを有する電子機器。

20. 前記電気二重層キャパシタを複数個直列接続したものを有する請求項 19 に記載の電子機器。

15

20

25

## 要約書

簡単な構成でキャパシタの内部抵抗を低くし、耐電圧を向上させることができる電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供する。電極材料に炭素とアルミニウムからなる合金を含むものを用いて電気二重層キャパシタを構成する。この電極はアルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより形成される。

10

15

20

25

FIG. 1

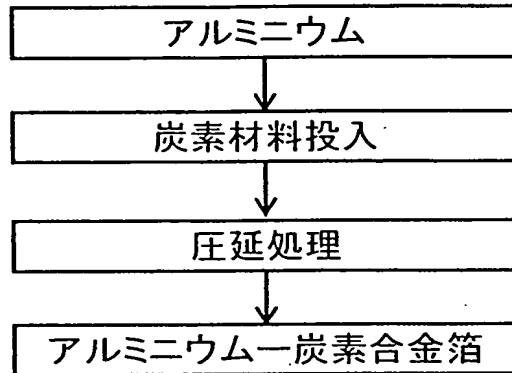


FIG. 2A

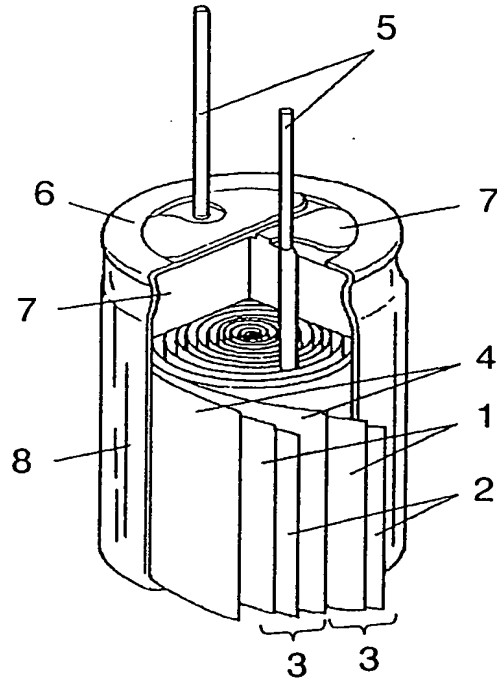


FIG. 2B

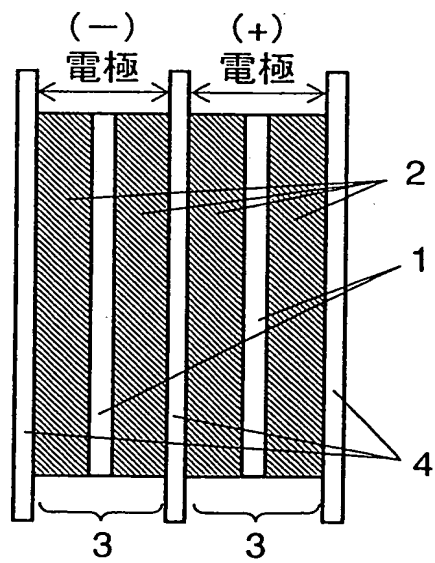


FIG. 3

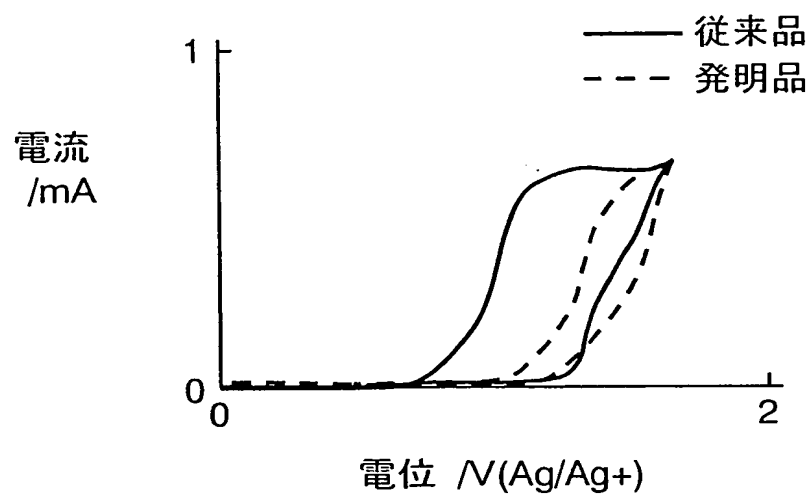


FIG. 4

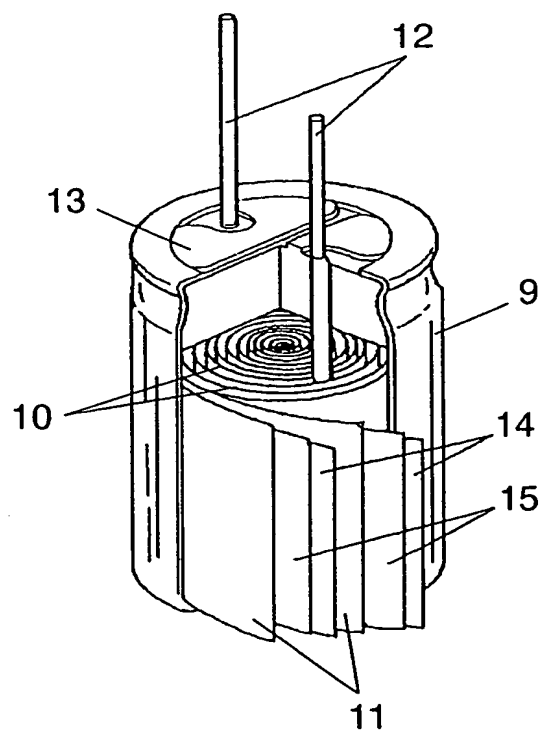




FIG. 5

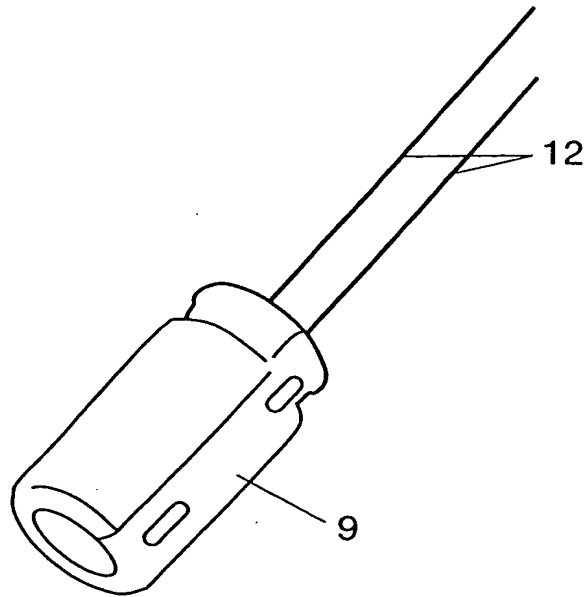


FIG. 6A

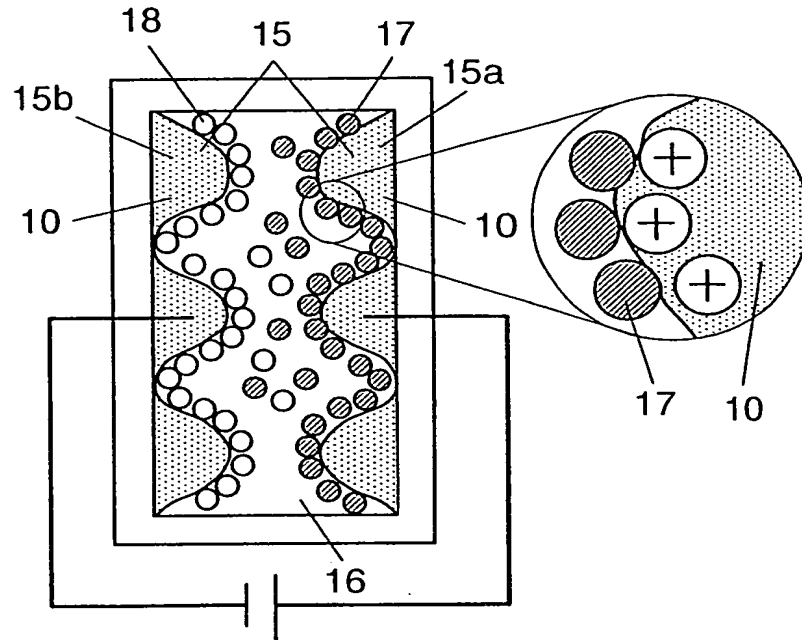
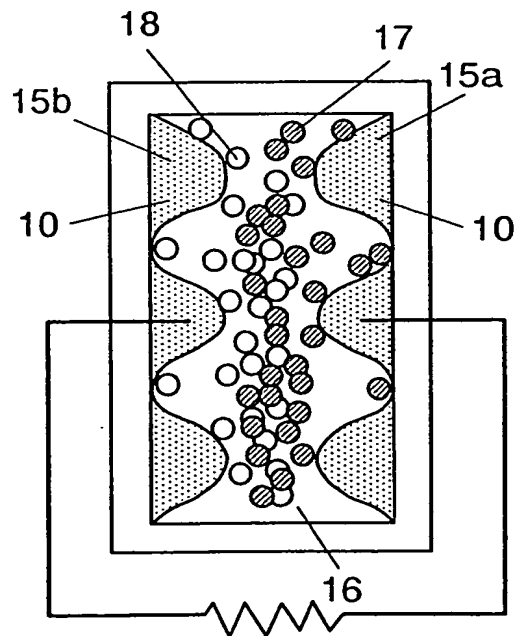


FIG. 6B



6/17

FIG. 7A

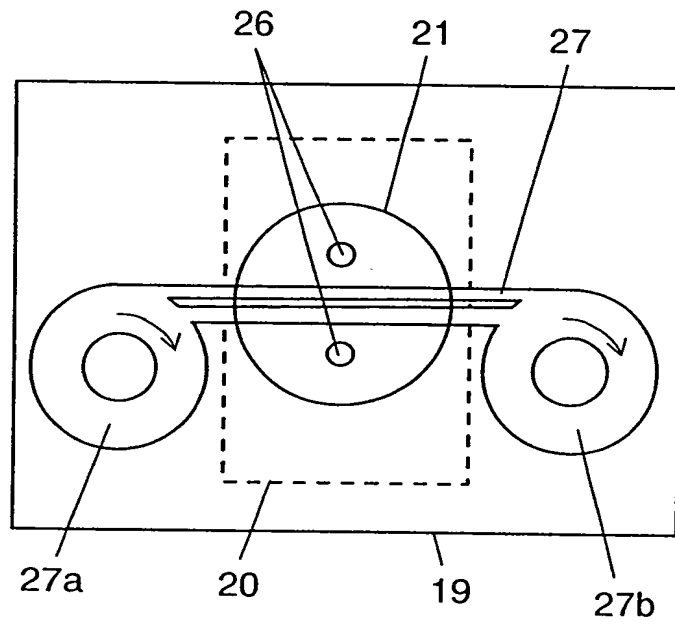


FIG. 7B

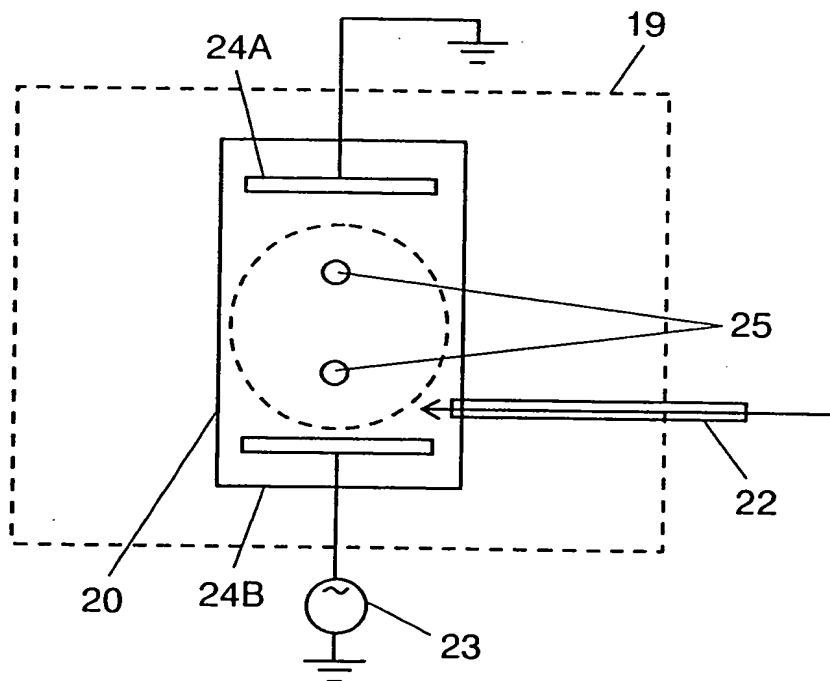


FIG. 8A

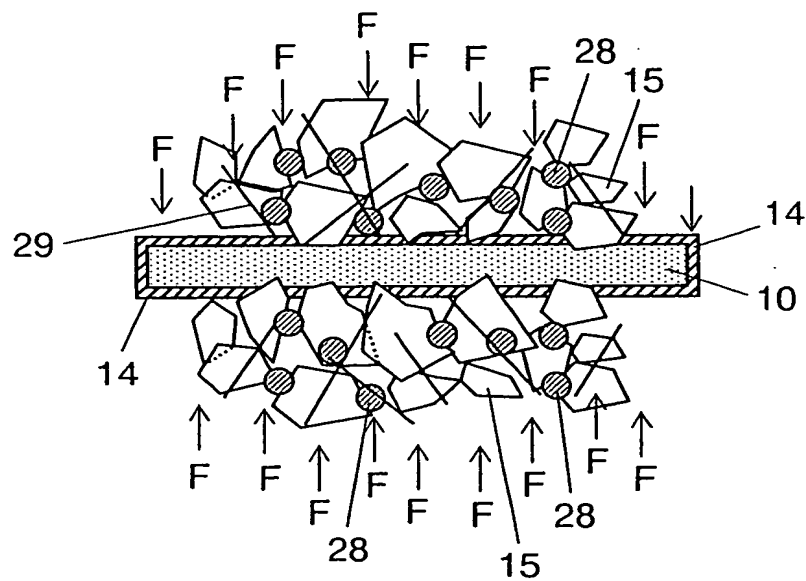


FIG. 8B

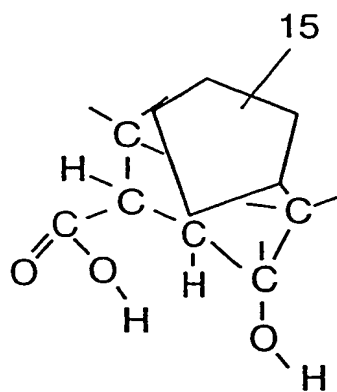


FIG. 8C

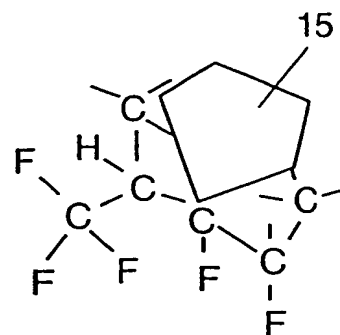


FIG. 9

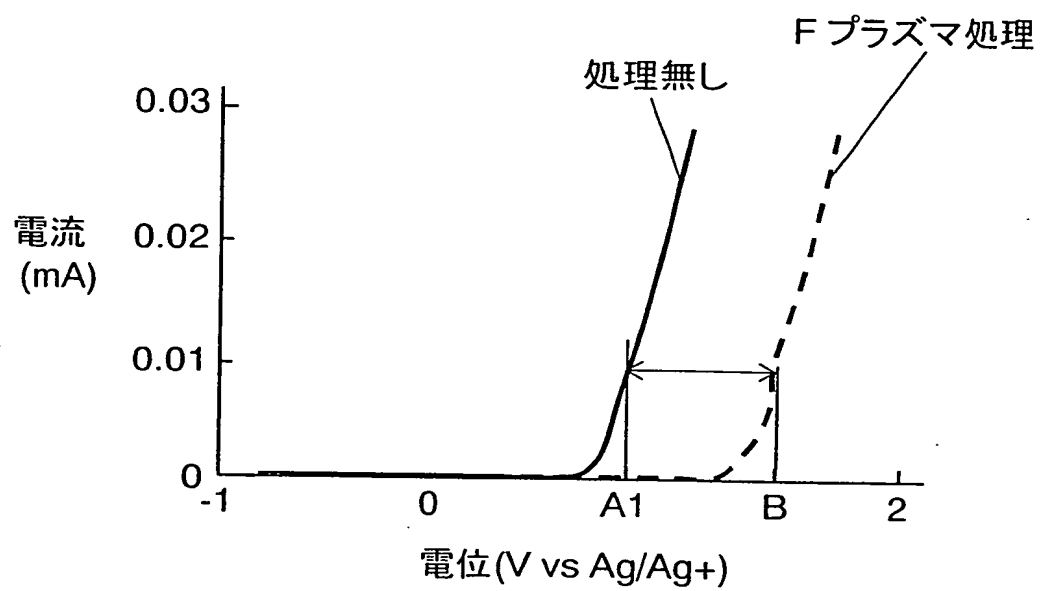


FIG. 10A

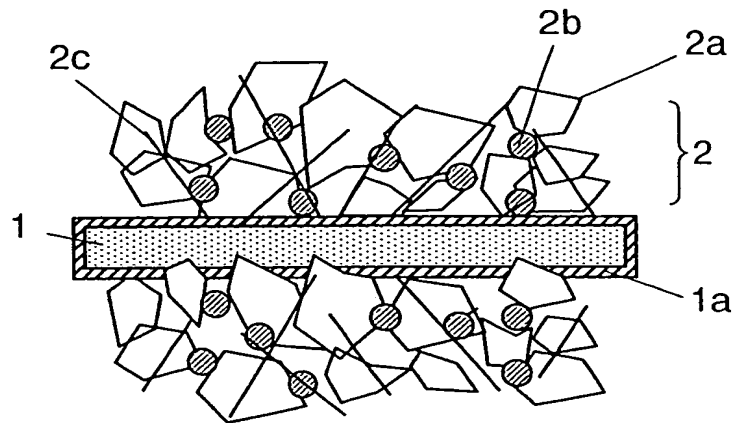


FIG. 10B

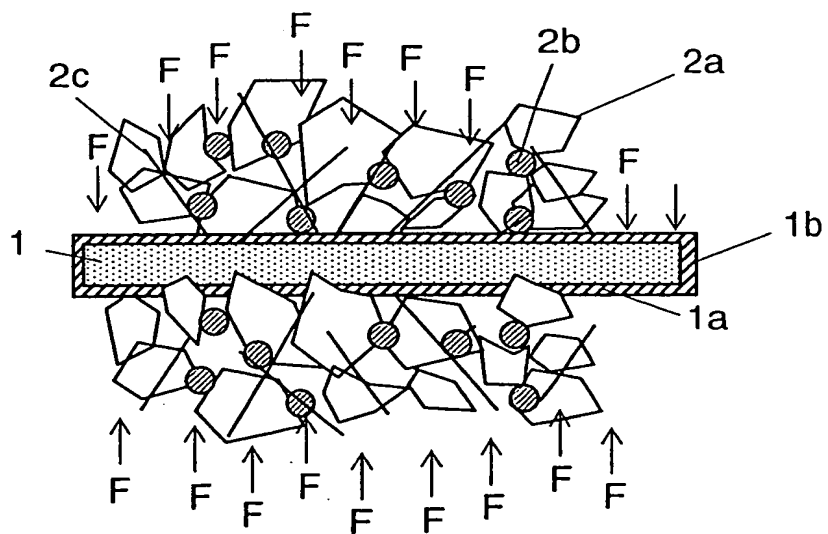


FIG. 11A

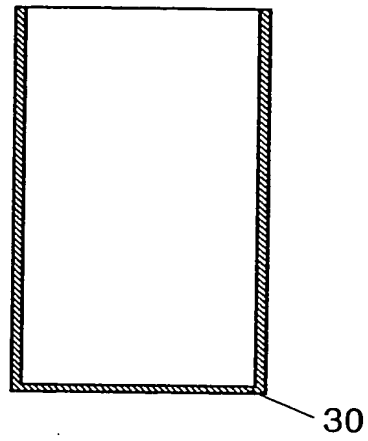


FIG. 11B

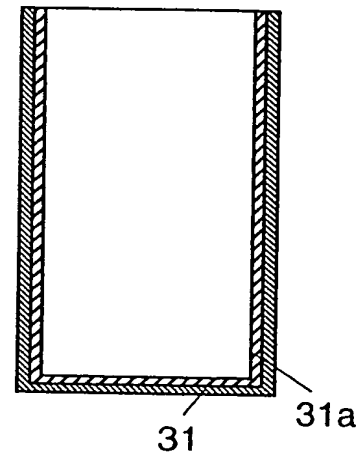


FIG. 12A

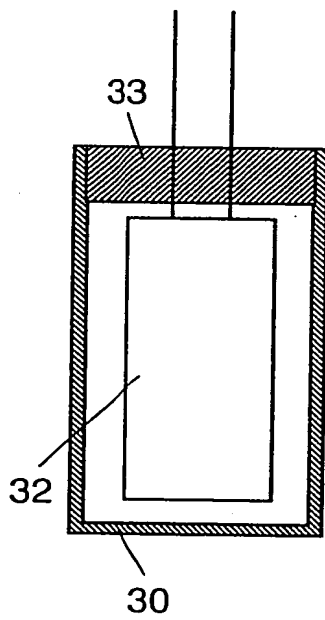


FIG. 12B

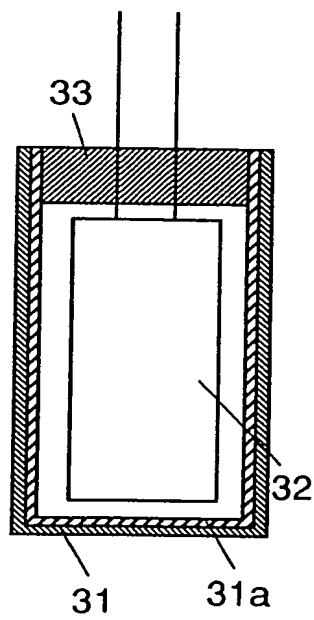


FIG. 12C

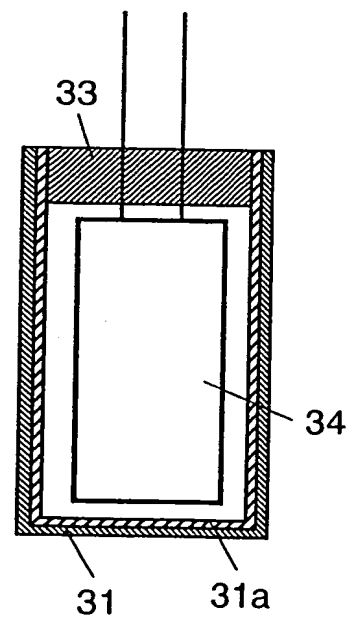


FIG. 13A

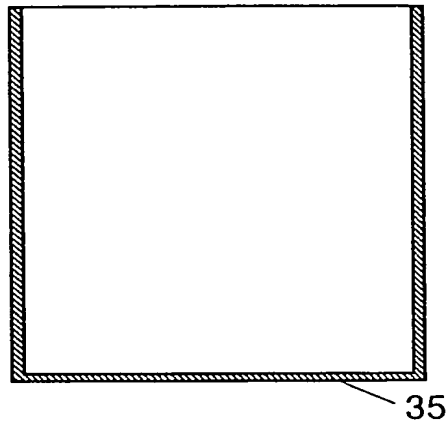


FIG. 13B

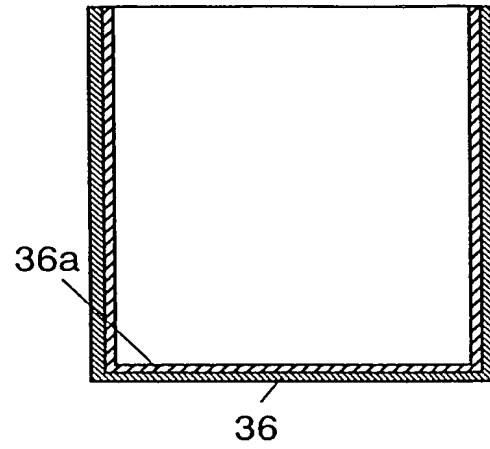


FIG. 14A

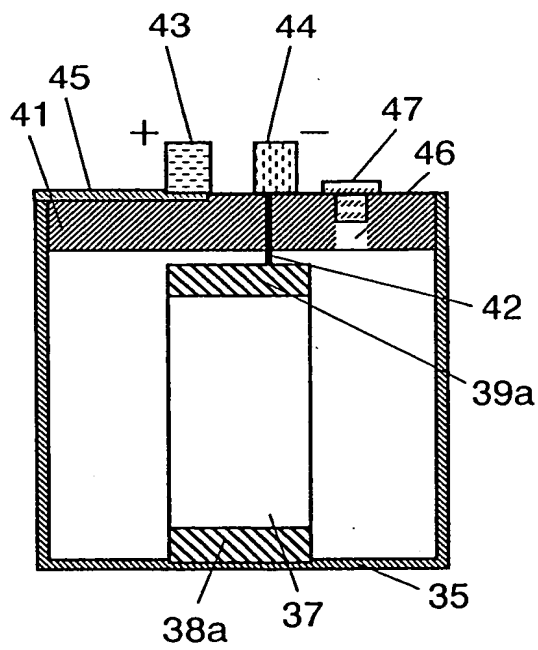


FIG. 14B

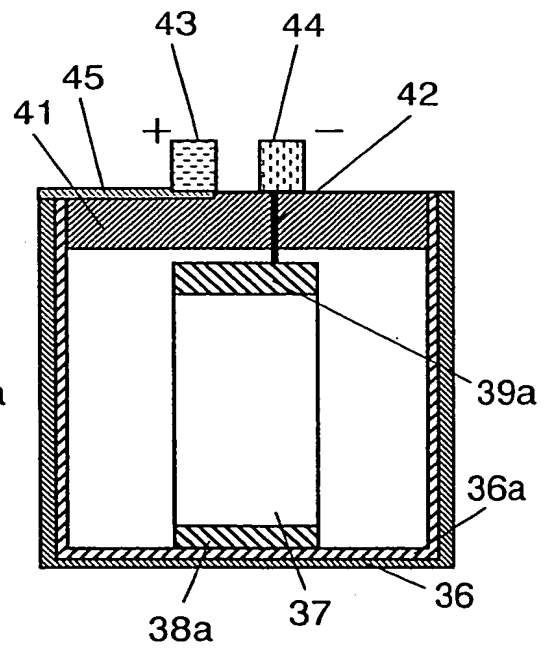




FIG. 15A

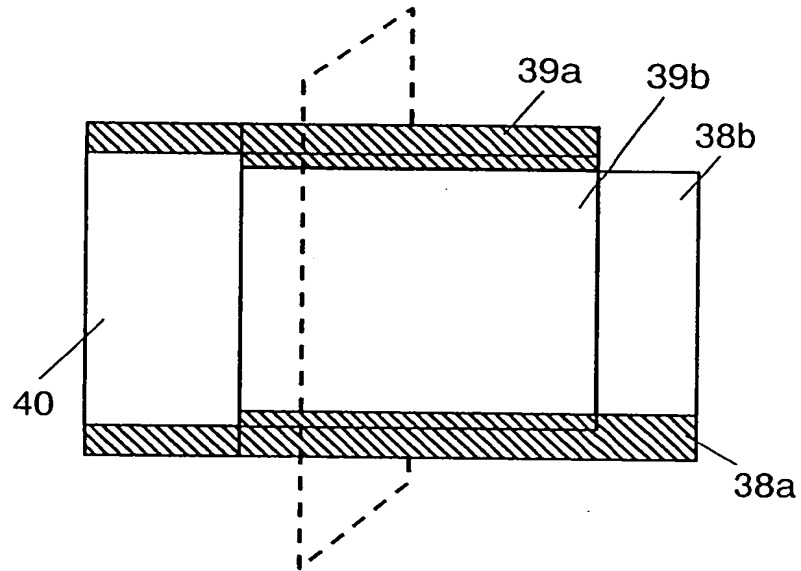


FIG. 15B

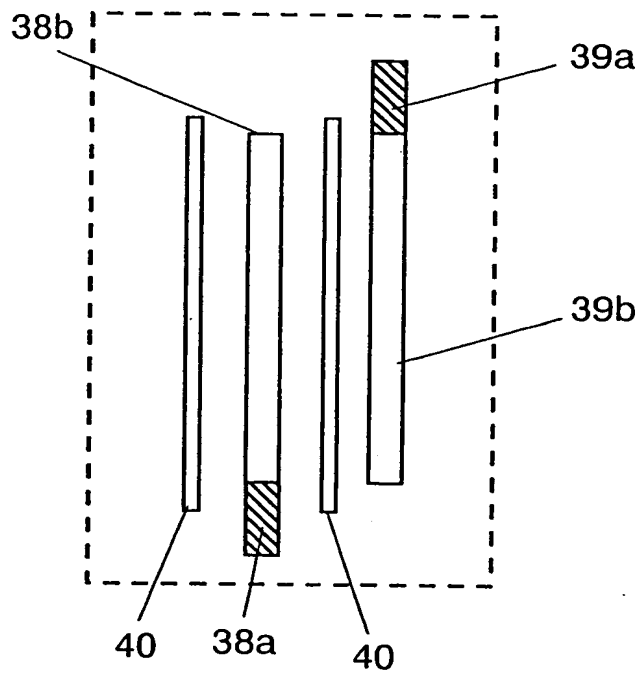


FIG. 16

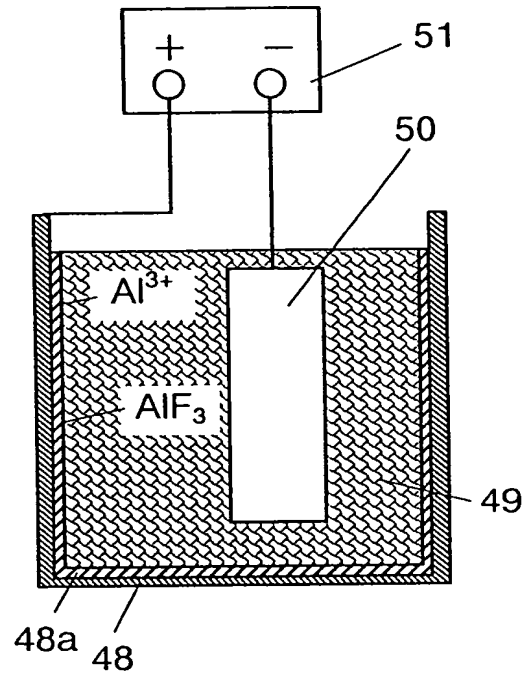


FIG. 17A

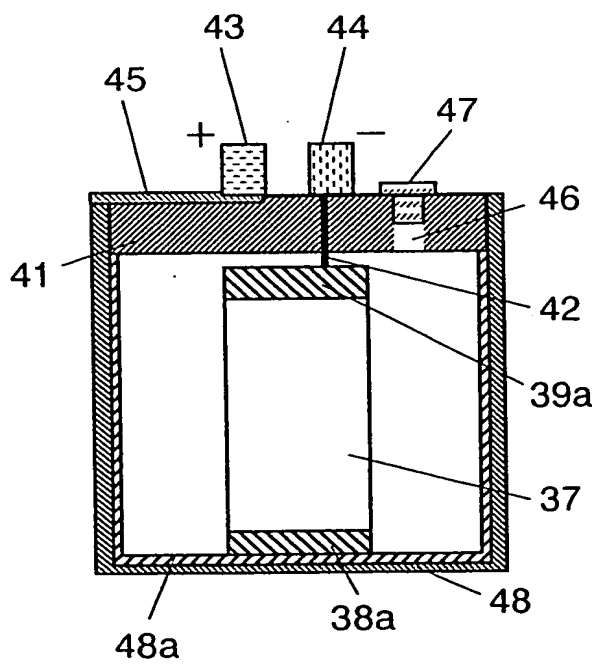


FIG. 17B

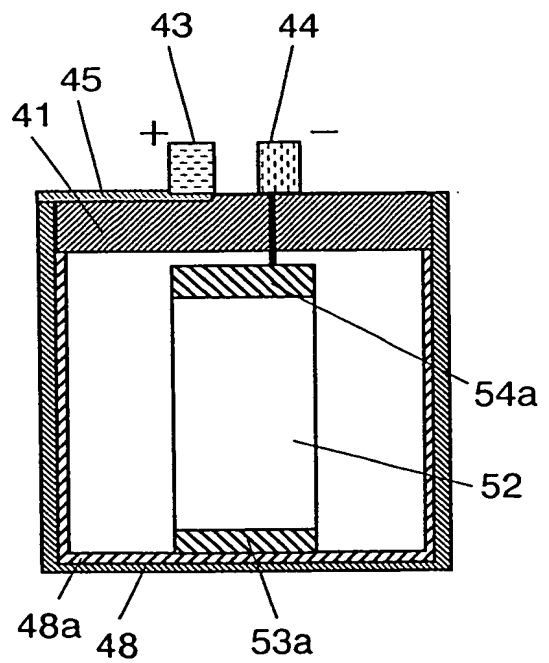


FIG. 18

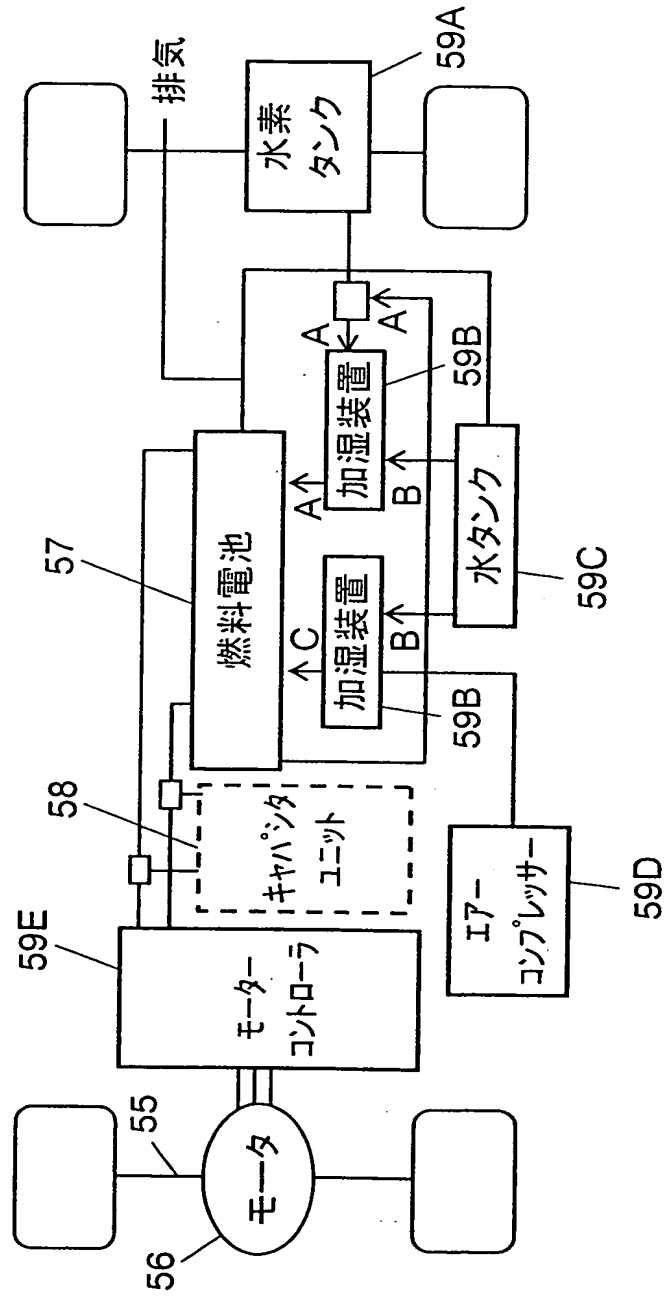


FIG. 19

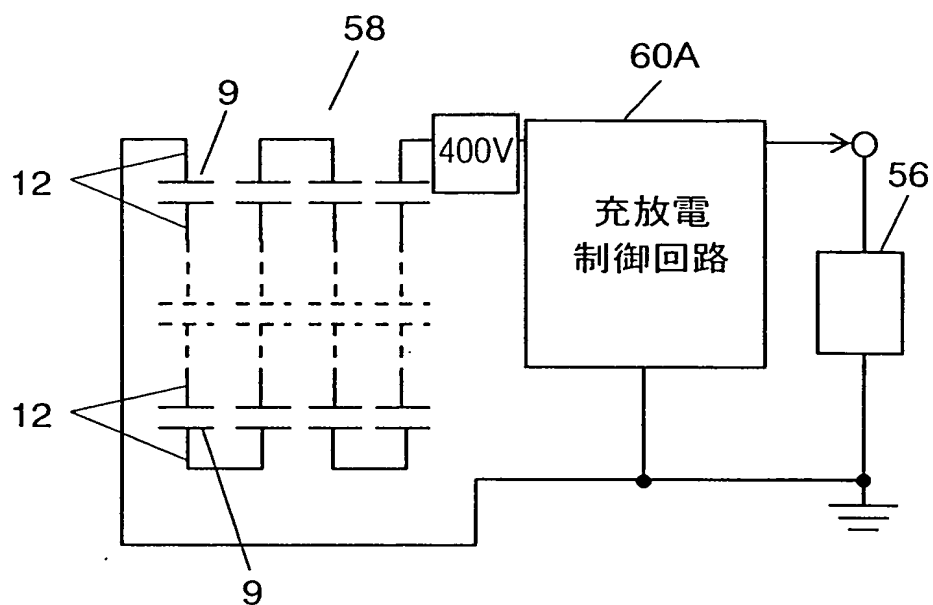
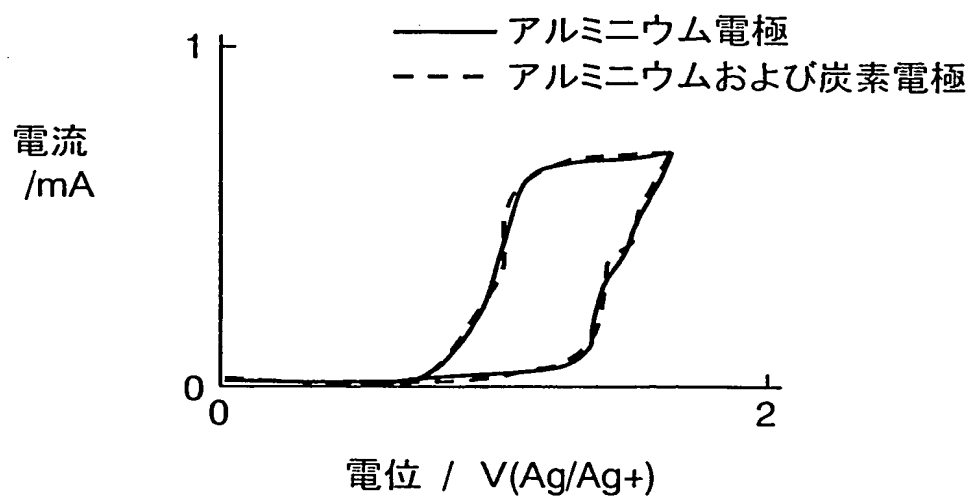


FIG. 20



## 図面の参照符号の一覧表

- 1  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 組成の合金層を含む集電体
- 1a、1b 合金層
- 2 電極層
- 2a、15 活性炭
- 2b、28 導電助剤
- 2c、29 バインダ
- 3 電極体
- 4、11、40 セパレータ
- 5、12 リード線
- 6 リングパッキン
- 7 シーリング材
- 8、9、30、31、35、36、48 ケース
- 10、27 電極箔
- 13、33 封口ゴム
- 14 フッ化アルミニウム
- 15a 陽極の活性炭
- 15b 陰極の活性炭
- 16 電解液
- 17 アニオン
- 18 カチオン
- 19 プラズマ処理用チャンバー
- 20 プラズマ発生用チャンバー
- 21 チャンバー接続孔
- 22 ガス導入孔
- 23 高周波電源
- 24A、24B 電極
- 25 プラズマ導出孔
- 26 プラズマ導入孔
- 27a 未処理電極箔
- 27b 処理済み電極箔
- 31a、36a フッ化アルミニウム層
- 32、34、37、52 素子
- 38a、53a 陽極集電部
- 38b 陽極電極部
- 39a、54a 陰極集電部

39b 陰極電極部

41 封口部材

42 リード板

43 陽極端子

44 陰極端子

45 接続バー

46 注入口

47 調圧弁

49 含フッ素溶液

50 対極

51 直流電源

55 車軸

56 モータ

57 燃料電池

58 キャパシタユニット

59A 水素タンク

59B 加湿装置

59C 水タンク

59D エアーコンプレッサ

59E モータコントローラ

60A 充放電制御回路

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**